

可逆的に加熱硬化・冷却軟化する高分子材料の創成

金沢大学 ナノマテリアル研究所

雨森 翔悟

1. はじめに

刺激応答性高分子は、温度、光、pH、化学物質などの外部刺激に応答して、形状、硬さ、膨潤度、色調などの物性を変化させる高分子である。このような高分子材料は、周囲の環境変化に応じて自律的に特性を変化させることができるため、アクチュエータ、センサー、ソフトロボティクス材料などへの応用が期待されている。中でも温度応答性高分子は、加熱や冷却という簡便な刺激によって物性を制御できることから、実用材料としても重要な研究対象である。

温度応答性高分子として、下限臨界共溶温度（LCST）型の温度応答性高分子が挙げられる。LCST 型の温度応答性高分子は、溶媒中において低温では溶媒和されて溶解した状態をとるが、加熱により脱溶媒和し、凝集または相分離を生じる特性を持つ。この LCST 型の温度応答性を架橋した高分子ゲルは、加熱に伴う脱溶媒和や相分離により、硬化する場合がある¹⁾。また、冷却により再び溶媒和状態へ戻ることによって軟化するため、可逆的に加熱硬化・冷却軟化の力学応答を示す材料となる。一般的な熱可塑性高分子は加熱により軟化し、冷却により硬化するため、加熱によって硬くなる高分子ゲルは一見すると特異な挙動を示す材料である。このような高温で硬化する高分子ゲルは、発熱などの温度上昇時に力学強度を高めることで、身体や対象物を保護する保護材、プロテクターなどへの応用が期待されている。

これまでに報告されている LCST 型の温度応答性を利用した加熱硬化・冷却軟化型高分子ゲルの多くは、水などの溶媒を含むゲル状態で機能する。しかし、溶媒を含む高分子ゲルでは、長期使用中の溶媒の蒸発、漏出などにより、力学特性が変化することが問題となる。したがって、溶媒に依存せず、固体状態で可逆的な温度応答性を示す高分子材料の開発が期待される。本研究では、低分子溶媒を含まない高分子材料において、加熱により硬化し、冷却により再び柔らかくなる可逆的な温度応答性高分子の創製を目指す。

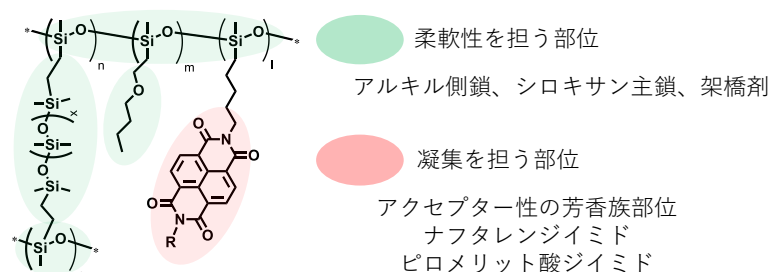
2. 分子設計戦略

これまでに我々は、電子ドナー性のピレン部位を有する高分子、電子アクセプター性を持つ芳香族低分子、および有機溶媒からなる三成分系において、LCST 型の温度応答性が発現することを報告している^{2), 3)}。この LCST 型温度応答性の発現機構は次の通りである。まず、ピレン部位を有する高分子は、ピレン間の強い分子間相互作用により、有機溶媒との二成分系では不溶である。一方、電子アクセプター性の芳香族低分子を添加した三成分系では、アクセプター分子とピレン部位の間に芳香族ドナー-アクセプター相互作用が形成される。これにより高分子間相互作用が阻害され、高分子は有機溶媒に溶解する。この三成分系溶液を加熱すると、高分子-低分子間のドナー-アクセプター相互作用が高分子-高分子間相互作用に比べて相対的に弱くなる。結果、高分子間相互作用が再び優勢となり、高分子の凝集が生じる。このように、高分子-低分子間相互作用と高分子-高分子間相互作用のバランスを適切に制御することで、三成分系において LCST 型の温度応答性を発現させることが可能である。本研究では、この分子設計概念を低分子溶媒を含まない固体高分子材料へ展開する。すなわち、従来の三成分系における有機溶媒の

役割を柔軟な高分子鎖に置き換えることで、低分子溶媒を含まない高分子において、加熱により硬化し、冷却により再び柔らかくなる可逆的な温度応答性材料の実現を目指す。

具体的には、高分子として電子アクセプター性芳香族部位とアルキル鎖部位を持つポリシロキサン、添加剤分子として電子ドナー性の芳香族分子を利用した複合膜を設計し、上記戦略の実現を目指す（図1）。電子アクセプター性の芳香族構造としてナフタレンジイミドとピロメリット酸ジイミド、ドナー性の添加剤としてピレン誘導体(Py)、ナフタレン誘導体(Nap)を検討した。ポリシロキサン中の電子アクセプター性の芳香族部位は強い分子間相互作用によって凝集構造（物理架橋）を形成し硬さを担う役割を持つ。また、アルキル鎖部位と主鎖であるポリシロキサン構造は柔軟性を担う部位であり、添加剤が拡散する溶媒（媒体）の役割を担う。電子ドナー性の芳香族分子は、ポリシロキサンに添加することで電子アクセプター性の芳香族部位と芳香族ドナー-アクセプター相互作用を形成し、凝集を阻害する効果を持つ。

アクセプター部位とアルキル部位を有するポリシロキサン



ドナー性の添加剤

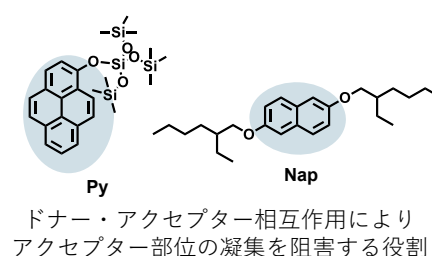


図1. 本研究で設計した電子アクセプター性芳香族部位を有するポリシロキサンと電子ドナー性添加剤の構造

3. 添加剤と高分子の合成

既報に従いピレン誘導体(Py)、ナフタレン誘導体(Nap)を合成した^{4),5)}。また目的とするポリシロキサンの原料となるビニル基を有するナフタレンジイミド誘導体(NDI-vinyl)、ピロメリット酸ジイミド誘導体(PMDI-vinyl)は1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物およびピロメリット酸無水物を出発原料として、それぞれ2ステップで合成した（図2）。

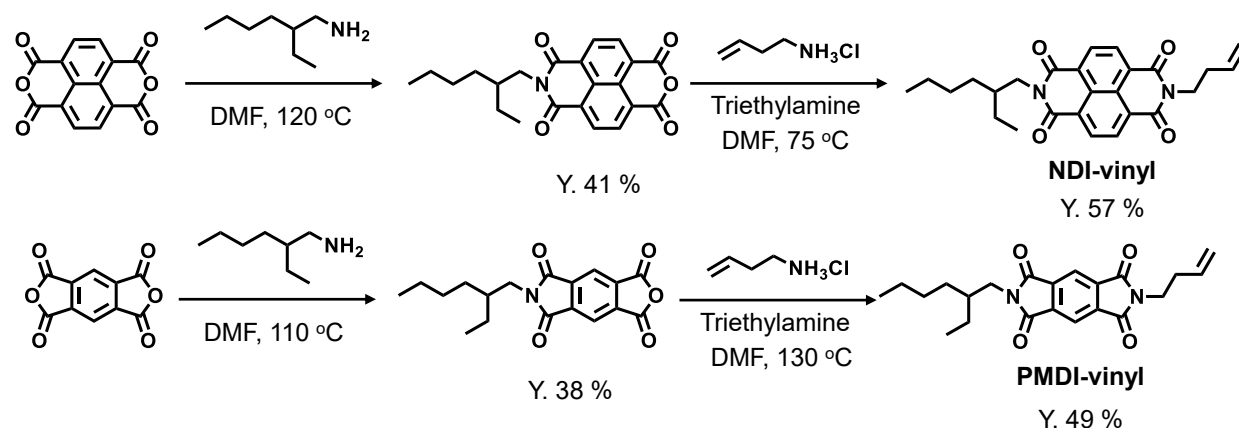


図2. ビニル基を有するナフタレンジイミド誘導体とピロメリット酸ジイミド誘導体の合成

ナフタレンジイミド部位を有するポリシロキサン(**PSiNDI**)は、**NDI-vinyl**、アリルブチルエーテル(**ABE**)とポリメチルヒドロシロキサン(**PMHS**)とのヒドロシリル化反応により合成した(図3)。この際、架橋剤としてビニル基を末端に有するポリジメチルシロキサン(**PDMS-vinyl**, $M_w = 6000$)を用いた **PSiNDI-1** と、1,4-ビス(10-ウンデセニルオキシ)ベンゼンを用いた **PSiNDI-2** を合成した。また、**PSiNDI-1** については、**PMHS**、**NDI-vinyl**、**ABE**、架橋剤をすべて一度にヒドロシリル化反応させる手順(手順1)と、**PMHS**と**ABE**を先にヒドロシリル化し、その後**NDI-vinyl**と架橋剤を反応させる手順(手順2)の二つの合成手順を検討した。手順1ではナフタレンジイミド部位とアルキル部位がポリシロキサン主鎖に対してランダムに結合しやすくなると考えられる。手順2ではナフタレンジイミド部位とアルキル部位がそれぞれ別のポリシロキサン主鎖に結合しやすくなると予想される。合成した**PSiNDI**のサンプル名と対応する架橋剤を表1に示す。なお、ナフタレンジイミド部位を有さないポリシロキサンとして**PSi**の合成も行った。また、合成したポリシロキサンをテトラブチルアンモニウムフルオライドで分解し、 ^1H NMR測定を行うことでNDIの重量分率を算出した。種々条件検討を行い、いずれも同程度のNDI重量分率の**PSiNDI**を得た。

なおピロメリット酸ジイミド部位を有するポリシロキサンの合成および評価は現在検討中である。

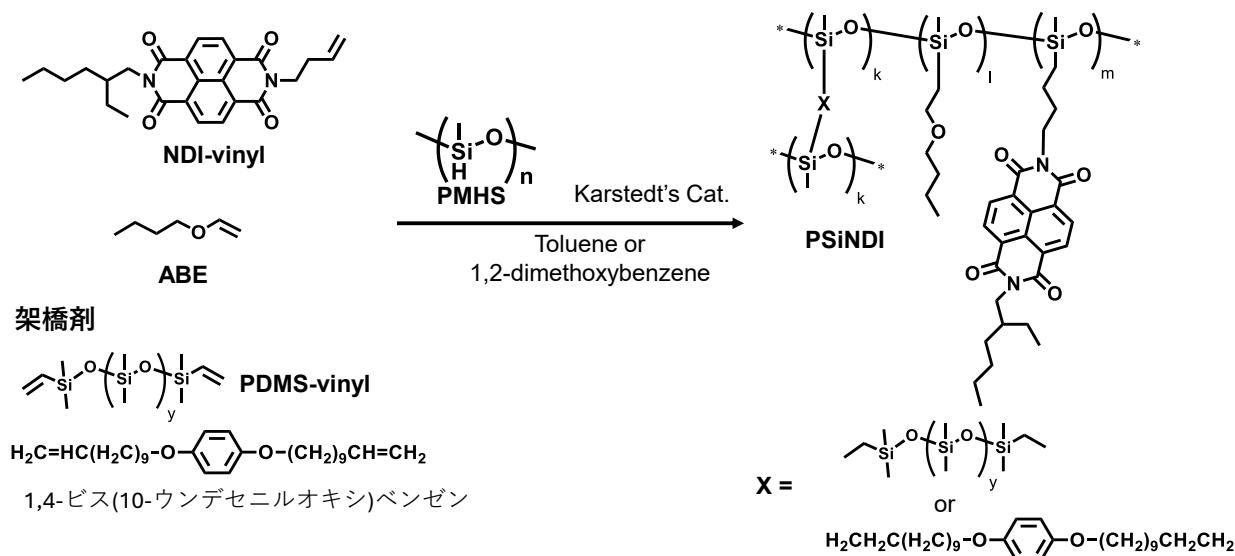


図3 ナフタレンジイミド部位を有するポリシロキサン(**PSiNDI**)の合成

表1 合成したポリシロキサンの組成と合成条件

サンプル名	架橋剤	合成手順	NDI導入率
PSiNDI-1-a	PDMS-vinyl	手順1	8.7 wt%
PSiNDI-1-b	PDMS-vinyl	手順2	9.1 wt%
PSiNDI-2	B-vinyl	手順2	8.4 wt%
PSi	B-vinyl	手順2	0 wt%

4. 合成したポリシロキサンの力学特性評価

合成したポリシロキサンに対してドナー分子を添加した複合膜を作製し、その力学特性の評価を行った。ドナー分子の添加はドナー分子を含むエタノール/ジクロロメタン溶液で**PSiNDI**を膨潤させ、**PSiNDI**

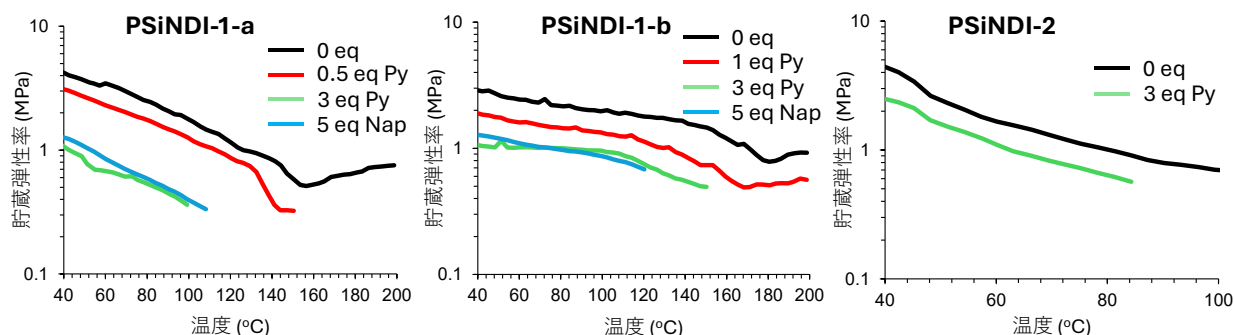


図 4. PSiNDI およびドナー分子を添加した PSiNDI 複合膜の貯蔵弾性率の温度依存性

にドナー分子を含ませた後、溶媒を留去・乾燥することで行った。ドナー分子の添加量はナフタレンジイミド部位のモル数に対する当量数とした。ここで、1 eq はドナー分子のモル数がナフタレンジイミド部位のモル数と同じであることを意味する。また 0 eq は高分子単体を示す。動的粘弾性測定により貯蔵弾性率の温度依存性を評価した。

図 4 に、合成した PSiNDI およびドナー分子を添加した複合膜の貯蔵弾性率の温度依存性を示す。いずれの試料においても、ドナー分子添加に伴う貯蔵弾性率の低下が確認された。これは、ドナー分子がナフタレンジイミド部位と相互作用し、ナフタレンジイミド部位間の凝集、すなわち高分子間の物理架橋形成を阻害したためと考えられる。実際に、ドナー分子を添加した試料では、電荷移動錯体形成に伴う色調変化が観測されており、ドナー分子とナフタレンジイミド部位の間に相互作用形成が確認された。ピレン誘導体とナフタレン誘導体を比較すると、ピレン誘導体ではより少ない添加量で貯蔵弾性率の大きな低下が見られた。これは、ナフタレン誘導体(Nap)に比べてピレン誘導体(Py)がナフタレンジイミド部位と強く相互作用し、ナフタレンジイミド部位間の凝集をより効果的に阻害したためと考えられる⁶⁾。また、ナフタレンジイミド部位を有さない PSi は極めて柔らかく、同条件での測定が困難であった。このことから、ナフタレンジイミド部位の凝集が PSiNDI の力学特性、特に硬さの発現に重要な役割を果たしていることが示唆された。

他方、いずれの試料においても、温度上昇に伴って貯蔵弾性率が低下する傾向を示し、本研究で目的とする加熱による硬化は確認されなかった。この要因として、温度上昇によりポリシロキサン鎖の分子運動性が増大するとともに、ドナー分子の有無にかかわらずナフタレンジイミド部位間の相互作用も弱まったことが考えられる。一方、硬化には至らなかったものの、3 当量の Py を添加した PSiNDI-1-b はドナー分子を添加していない PSiNDI-1-a と比較して、加熱に伴う貯蔵弾性率の低下が抑制された。この結果は、本研究が想定する機構（低温：Py がナフタレンジイミド部位と相互作用し、凝集を阻害、軟化、高温：Py とナフタレンジイミド部位間の相互作用が切断され、ナフタレンジイミド部位間の凝集が相対的に有利になり硬化）が部分的に反映された可能性を示唆している。

PSiNDI-1-a と PSiNDI-1-b を比較すると、PSiNDI-1-b の方が加熱に伴う貯蔵弾性率の低下が小さかった。PSiNDI-1-b は、ナフタレンジイミド部位がより集まりやすい構造を形成することを意図した合成手順により作製した試料である。このため、PSiNDI-1-b ではナフタレンジイミド部位の凝集性が高く、凝集部位の熱安定性が向上したと考えられる。実際に DSC 測定の結果、PSiNDI-1-a および PSiNDI-1-b はそれぞれ約 140 °C および約 164 °C に融点を示し、PSiNDI-1-b におけるナフタレンジイミド部位の凝集性がより高いことが示唆された。今後、ナフタレンジイミド部位の凝集構造の詳細な評価を行っていく予定である。

同じ合成手順で架橋剤が異なる **PSiNDI-1-b** と **PSiNDI-2** を比較すると、**PSiNDI-1-b** の方が加熱に伴う貯蔵弾性率の低下が小さかった。**PSiNDI-1-b** では PDMS 鎖を架橋剤として用いているため、ナフタレンジイミド部位を含む硬い凝集相と、柔軟なポリシロキサン相との相分離が進みやすいと考えられる。その結果、ナフタレンジイミド部位間の凝集がより安定化され、加熱時においても物理架橋構造が比較的保持されたものと考えられる。以上より、加熱硬化・冷却軟化挙動の実現には、ドナー分子とナフタレンジイミド部位間の相互作用の強さだけでなく、ナフタレンジイミド部位の凝集性、導入分布、架橋剤構造に基づく相分離構造の制御が重要であることが示された。

5. まとめ

本研究では、低分子溶媒を含まない固体高分子材料において、加熱により硬化し、冷却により再び柔らかくなる可逆的な温度応答性高分子の創製を目指し、ナフタレンジイミド部位を有するポリシロキサン (**PSiNDI**) と電子ドナー性芳香族添加剤からなる複合膜を設計・合成した。架橋剤や合成手順の異なる **PSiNDI** を合成し、ピレン誘導体およびナフタレン誘導体を添加した複合膜について動的粘弾性測定を行った。

今回検討した試料では、温度上昇に伴って貯蔵弾性率が低下し、目的とする加熱硬化挙動は明確には確認されなかった。しかし、3 当量のピレン誘導体を添加した **PSiNDI-1-b** では弾性率低下が小さく、添加剤構造や合成手順の最適化により、加熱時の軟化を抑制できる可能性が示唆された。今後、アクセプター部位構造、相分離構造、添加剤、架橋剤を最適化し、高分子-高分子間相互作用および高分子-添加剤間相互作用を適切に制御することで、加熱硬化・冷却軟化型高分子材料の実現を目指す。

謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所、2025 年度（前期募集）研究助成を受けて実施されました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) D. Wu, S. He, W. Liu, J. Y. Fang and Y. Wang, *Mater. Today Phys.*, 2026, **61**, 102042.
- 2) S. Amemori, K. Kokado and K. Sada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 4174–4178.
- 3) D. H. Gharib, S. Amemori, M. Naya, K. Kokado, K. Sada, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 89319-89322.
- 4) S. Amemori, K. Kikuchi and M. Mizuno, *Chem. Commun.*, 2021, **57**, 1141–1144.
- 5) G. M. Prentice, S. I. Pascu, S. v. Filip, K. R. West and G. D. Pantoş, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 8265–8268.
- 6) S. Amemori, R. Hamamoto and M. Mizuno, *New J. Chem.*, 2022, **46**, 13856–13860.